

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-13462

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月17日

A 61 L 9/12
B 32 B 7/02
C 08 G 18/61

NEM

7305-4C
6804-4F
7602-4J

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 水性混合物からの揮発性液体放出を制御する容器、方法および組成物

⑯ 特 願 平1-100388

⑰ 出 願 平1(1989)4月21日

優先権主張 ⑱1988年4月22日 ⑲米国(US) ⑳184727

㉑ 発 明 者 チーロン リー アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、ブルックフィールド 1813

㉒ 発 明 者 ジェラルド アルフォンス ゴルノビツ アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、プリストルコート 4613

㉓ 出 願 人 ダウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国、ステイト オブ ミシガン、ミッドランド(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

水性混合物からの揮発性液体放出を制御する容器、方法および組成物

2. 特許請求の範囲

1. 水性混合物の揮発性液体成分少なくとも1種を容器から隣接する雰囲気へ放出するのを制御する容器であって、

1) 前記容器の少なくとも1つの壁が前記混合物に対し不活性であり前記成分を透過する固体材料の少なくとも1つの放出制御層からなり、

2) 前記層が前記混合物と接する内側表面と前記雰囲気と接する外側表面とからなる容器において、

実質的に線状ジメチルシロキサン/オキシエチレン/ウレタンのコポリマーからなるものであって、有機ジイソシアネートとアルキレンジオールから誘導されるポリウレタン単位からなるハードセグメント約20~40重量%と、実質的にジメチルシロキサン単位15~約100の序列少なくとも1

つからなる疎水性部分15~65重量%(前記コポリマーの重量に基づく)および実質的にオキシエチレン単位5~70の序列少なくとも1つからなる親水性部分10~65重量%(前記コポリマーの重量に基づく)とからなるソフトセグメント60~80重量%とからなりハードセグメントとソフトセグメントのモル比が2.5~7であるコポリマーのフィルムまたは被膜0.001~1mm厚として前記層を有することからなる容器。

2. 前記雰囲気が空気であり、前記成分が芳香剤、空気清浄剤、空気脱臭剤、防虫剤および昆虫性フェロモンから選択されるものであり、コポリマーのハードセグメントがコポリマーの25~35重量%を構成するものであって、有機ジイソシアネートが芳香族または脂環式ジイソシアネートであり、アルキレンジオールが炭素原子2~10個を含んでおり、ジメチルシロキサン序列が20~40個の繰返し単位を含み前記コポリマーの40~65重量%を構成するものであって、オキシエチレン序列が前記コポリマーの15~30重量%を構成しており、

(1)

(2)

そして前記層が0.1～1mm厚の自立性フィルムまたは多孔性支持体上の被膜である請求項1に記載の容器。

3. 前記容器の壁が硬質であり、かつ前記成分不透過性の材料から形成されており、そして前記コポリマーの自立性フィルムまたは多孔性支持体上の前記コポリマー被膜形状の前記放出制御層でカバーされた少なくとも1つの開口部を有する請求項1に記載の容器。

4. 水性混合物に対し不活性で厚さ0.001～1mmでそして成分を透過する固体材料からなる放出制御層を用いて水性混合物をガス状雰囲気から分離することにより制御された速度で水性混合物の揮発性液体成分少なくとも一種をガス状雰囲気へ放出することを行なう方法において、前記放出制御層を、実質的に線状ジメチルシロキサン/オキシエチレン/ウレタンのブロックコポリマーであって有機ジイソシアネートとアルキレンジオールから誘導されるポリウレタン単位からなるハードセグメント約20～40重量%と、実質的にジメチル

シロキサン単位15～約100の序列少なくとも一つからなる疎水性部分15～65重量%（前記コポリマーに基づく）と実質的にオキシエチレン単位5～70の序列少なくとも一つからなる親水性部分10～65重量%（前記コポリマーに基づく）とからなるソフトセグメント60～80重量%とからなりハードセグメント対ソフトセグメントのモル比が2.5～7であるブロックコポリマーを選択することを特徴とする改善方法。

5. 実質的に有機ジイソシアネートとアルキレンジオールから誘導されるポリウレタン単位からなるハードセグメント20～40重量%と、実質的にジメチルシロキサン単位15～約100の序列少なくとも一つからなる疎水性部分15～65重量%（コポリマーの重量に基づく）と実質的にオキシエチレン単位5～70の序列少なくとも一つからなる親水性部分10～65重量%（コポリマーの重量に基づく）とからなるソフトセグメント60～80重量%とからなりハードセグメント対ソフトセグメントのモル比が2.5～7である実質的に線状のブロッ

(3)

(4)

クコポリマー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は揮発性液体の制御された放出に関する。さらに詳しくは、本発明は容器内に閉じ込められた成分の水性混合物から隣接する雰囲気へ少なくとも一種の揮発性成分、たとえば芳香剤または生物学的活性物質の放出を制御するための容器、方法および透過性材料に関する。

〔発明の背景〕

芳香剤、空気清浄剤および生物学的活性化合物たとえばフェロモンを含む揮発性物質のための容器は、これらの物質が容器周囲の雰囲気へ容器の少なくとも1つの透過部分を通して放出する速度を制御するように設計されている。容器は揮発性物質を含む液体または固体組成物を閉じ込める。

揮発性物質のタイプおよび所望の放出速度に応じ、揮発性物質を透過しうる容器の部分はシリコンゴムのような非多孔性物質の層、有機ポリマ

ーの多孔性フィルムもしくは層、または多孔性支持体たとえば紙上の有機ポリマーの被膜である。揮発性物質は支持体と被膜の両方をただちに透過する。様々な形状の硬質および柔軟容器が市販されており、そして／または特許および他の文献に記載されている。

揮発性物質を分配する容器の透過部分の外表面は、揮発した物質を透過しない暫定的なカバーを備え、そして容器に物質を充てんした時期と物質を放出し始めるのに望ましい時期の間にこの物質が損失することを防止する。

様々な有機および無機物質が、揮発性物質をガス状雰囲気へ放出するための容器透過部分としての使用に提案されてきた。

幾つかの最終製品では、揮発性芳香剤、空気清浄剤または生物学的活性化合物、たとえば殺菌剤、除草剤または有害昆虫の性フェロモンを水性混合物中に混入し、次いで液体を揮発させそして前記雰囲気へ放出させる。この場合、揮発性液体の放出速度は、混合物中の分圧および前記雰囲気から

(5)

(6)

水性混合物を分離する材料の透過度に比例する。

水性混合物から揮発性液体の雰囲気への制御された放出は、組成物が有機ポリマーから作られた多孔性発泡体層の内側表面と接触する容器に混合物を閉じ込めることにより達成された。発泡体の外側表面は、前記環境下に暴かれこれへ揮発した液体が放出される。

このような容器の欠点は、発泡体が放出される物質の性質に応じて揮発性物質の所望の放出速度を達成するために十分多孔性である、すなわち $0.1 \sim 100 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \times \text{日数})$ である場合、発泡体層はまた、水性混合物中の他の揮発性の低い成分をもこれらの蒸発速度を越える速度で発泡体層を透過させるので、これらの成分が発泡体層の露出表面上に蓄積することである。

この課題に対する1つの解決策は、水性混合物を含む貯蔵部と直接接しない所に多孔性発泡体層を配置することである。混合物を吸収材質の毛管作用を介して発泡体層へ拡散させる。このような配置の欠点は、水性組成物が発泡体を透過する

速度が揮発性の低い成分、特に水の蒸発速度より大きい場合発泡体の露出表面が湿めることである。より重大な欠点は、水性混合物を貯蔵部から流出させ発泡体層と接触する位置に容器を置いたとき混合物が一般的に発泡体から漏れ容器外に流れることである。

液体の蓄積と漏れの前記課題は、水性混合物を通さないが、一方混合物から液体を気化させて透過させ、そしてフィルムまたは被膜に隣接する雰囲気へ放出させる材料からなるフィルムまたは被膜で多孔性発泡体層をカバーするかまたは置き換えることにより避けることができる。多くの揮発性物質にとって、望ましいことは液体がフィルムまたは被膜を通して放出する速度がカバーしていない多孔性ポリマー層を通る放出速度の少なくとも約70%であり、そしてフィルムまたは被膜の露出表面は全放出期間にわたって乾燥したままであるということである。本発明者らはこれら2つの特徴を満足する物質を見出すことに努めた。

シリコンゴム膜、たとえばヨーロッパ特許公

(7)

開第 218,891号(1987年4月22日発行)および同第 218,892号(1987年4月22日発行)公報に記載されたものは、水性混合物から揮発した芳香剤の所望の迅速な放出速度をもたらすのに十分な透過性でない。米国特許第 4,605,165号〔ヴェンロペラン(Van Loveran)ら〕明細書に記載された疎水性有機ポリマーから作られたフィルムおよび被膜は、同じ理由で不適当であった。

親水性ポリマー、たとえばポリオキシエチレングリコールから作られたフィルムおよび被膜は、シリコンゴムまたは疎水性有機ポリマーよりかなり迅速に水性混合物の揮発性成分を放出する。本発明者は、これら親水性ポリマーが被覆または置換を意図された多孔性疎水性ポリマーと同じ欠点、すなわち水性混合物の漏れと、フィルムまたは被膜の露出表面へ液体の蓄積をもたらすことを見出した。さらに、これらの親水性ポリマーは、水性混合物により可溶化および/または過剰な膨潤を受けやすく、しばしばフィルムまたは被膜の破損をもたらす。

(9)

(8)

米国特許第 4,686,137号(1987年8月11日付でワードとリップルに発行された)明細書には、好ましくはジフェニルメタンジイソシアネートとジオールとの反応から作られたポリウレタンである“ハード”セグメントと親水性および疎水性部分の両方を有する“ソフト”セグメントとから実質的になる透湿性ブロックコポリマーが記載されている。ソフトセグメントの疎水性部分は、高分子のテトラアルキレンオキシドたとえばポリテトラメチレンオキシド、ポリジアルキルシロキサンまたはこれらの2つのポリマーの混合物であり、好ましい親水性セグメントはポリエチレンオキシドである。これらのコポリマーは、基本ポリマーたとえばポリウレタンおよび適当な溶媒と組合わせて傷包帯または半透膜としておよび繊維材料の被覆材としての使用に適するフィルムを形成する。

本発明の目的は、水性混合物に対し不活性であり一方これら混合物の成分を揮発させてフィルムまたは被膜中を移行させそしてフィルムまたは被膜の露出表面に液状物質が蓄積することなく適度

(10)

に早い速度で隣接するガス状雰囲気へ放出するフィルムまたは被膜用材料を提供することである。これらのフィルムまたは被膜は、単独で使用することもできるが、多孔性有機または無機材料の層と組合わせて揮発性成分の放出速度を制御することができる。

本発明者らは、米国特許第 4,686,137号に記載された発明の範囲外にある特定のセグメント化ブロックコポリマーから作られたフィルムおよび被膜が、次の点で独特なことを見出した；

- 1) 水性混合物の揮発性液体成分に対する高い透過性、
- 2) 雰囲気に露出した表面を指触乾燥状態に維持するであろう速度まで水蒸気の輸送を限定する能力、
- 3) 混合物の他の成分、特に水による過剰膨潤および／または劣化に対する抵抗性。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のコポリマーは、有機ジイソシアネート

(11)

改善された点は、前記層が有機ジイソシアネートとアルキレンジオールから誘導されるポリウレタン単位から実質的になるハードセグメント20～40重量%と、実質的にジメチルシロキサン単位15～約100の序列少なくとも1つからなる疎水性部分15～60重量%（コポリマーの重量に基づく）および実質的にオキシエチレン単位5～70の序列少なくとも1つからなる親水性部分10～65重量%（コポリマーの重量に基づく）とからなるソフトセグメント60～80重量%とからなり、その際ハードセグメント対ソフトセグメントのモル比が2.5～7であるものからなるほぼ線状のジメチルシロキサン／オキシエチレン／ウレタンのブロックコポリマーからなる0.001～1mm厚フィルムまたは被膜として層が存在することである。

本発明はまた、容器から水性混合物の少なくとも1つの揮発性液体成分を隣接する雰囲気へ、厚さ0.001～1mmで前記成分を透過しうる重合物質の放出制御層を介して前記雰囲気から前記混合物を分離することにより制御された速度で放出を行

(13)

とジオールの反応から誘導されるハードセグメントと、疎水性部分としてジメチルシロキサン単位の序列少なくとも1つと親水性部分としてオキシエチレン単位の序列少なくとも1つとを含むソフトセグメントとからなる。これらコポリマーから作られたフィルムおよび被膜は、閉じ込められた水性混合物から芳香剤および他の揮発性液体成分の雰囲気への放出を制御するのに、特に有効である。

本発明は、容器に閉じ込められた水性混合物から少なくとも1つの揮発性液体成分の隣接した雰囲気への放出を制御するための改善された容器を提供するものであって、

- 1) 前記容器の少なくとも1つの壁が前記混合物に対し不活性であり前記揮発性成分を透過しうる材料からなる少なくとも1つの放出制御層からなり；

- 2) 前記層が前記混合物と接する内側表面と前記雰囲気と接する外側表面とからなる容器において、

(12)

なう改善された方法を提供するもので、その際改善点は、前記重合材料を前段で記載した実質的に線状のブロックコポリマーから選択することにある。

本発明の別の態様は、前記被膜またはフィルム的一面と接する水性混合物の少なくとも一つの揮発性液体成分を前記被膜またはフィルムの反対表面と接するガス状雰囲気へ温度20℃にて0.1～200mg/cm²/24時間の速度で透過させる被膜またはフィルム調製用組成物に関する。この組成物は、本発明のほぼ線状ジメチルシロキサン／オキシエチレン／ウレタンのブロックコポリマーの少なくとも1つからなる。

ポリマーの二次加工に使用される方法に応じて、組成物は場合によりコポリマー用溶媒を含んでいてよい。組成物をコポリマーの被膜を施すのに使用する場合、溶媒を除去してフィルムまたは被膜を形成するのに必要な加熱量を最小限にするために、溶媒は約60～約120℃の沸点を有すべきである。

(14)

水性混合物の揮発性成分を容器から隣接する雰囲気へ放出する速度制御層は、ジメチルシロキサン/ポリオキシエチレン/ウレタンのコポリマーからなる。この層は、自立性フィルムまたは様々な多孔性支持体、たとえば発泡有機ポリマーたとえばポリエチレン、繊維材料、たとえば紙および多孔性無機材料、たとえば焼結ガラスまたは金属上の接着被膜であってもよい。

本発明のブロックコポリマーは、少なくとも1つのセグメントの“ハード”ポリマーと少なくとも1つのセグメントの“ソフト”ポリマーとを含む。当該技術分野において、ブロックコポリマーのセグメントに適用される“ハード”および“ソフト”とは、ホモポリマーとして評価した場合、これらのセグメントにより示される相対ジェロメーター硬度値に関する。

本発明のコポリマーのハードセグメントは、有機ジイソシアネートとしばしば連鎖延長剤とも称される、低分子ジオールから誘導されるポリウレタンである。市販の脂肪族、芳香族または脂環

式ジイソシアネートのいずれもこれらコポリマーのポリウレタン部分を作るのに使用可能である。好ましいジイソシアネートは、限定されるものではないが、p-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

ポリウレタンのジオール部分は、炭素原子2〜約10個までを含む市販脂肪族ジオールのいずれでもよい。炭素原子2〜4個を含むジオールが、これらの化合物の入手可能性に基づいて好ましい。

ハードセグメントは、コポリマーの20〜40重量%、好ましくは25〜35重量%を構成し、ハードセグメント（ジイソシアネートと脂肪族ジオール単位）のソフトセグメント（ポリジメチルシロキサンとポリオキシエチレン単位）に対するモル比は2.5〜7、好ましくは約5である。

本発明のコポリマーのソフトセグメントは、親水性部分と疎水性部分を含む。コポリマー分子の疎水性部分は、ジメチルシロキサン15〜約100

(15)

単位の少なくとも一つの序列から実質的になり、これらの序列はコポリマーの15〜65重量%を構成する。これらの序列は、好ましくはジメチルシロキサン20〜40単位を含み、そしてコポリマーの40〜65重量%である。機能的に置換されたポリジメチルシロキサンの調製方法およびこれらポリマーとジイソシアネートおよび他の有機モノマーとの共重合方法は、当該技術分野で公知であり、そして本発明の一部を形成しない。

ソフトセグメントの親水性部分は、コポリマー分子1つにつき5〜7.0のオキシエチレン単位の序列少なくとも1つから実質的になり、これはコポリマーの線状部分の一部としてまたはジオルガノシロキサン単位に結合するペンダント基として存在する。オキシエチレン単位はコポリマーの10〜65重量%、好ましくは15〜30重量%を構成する。

提供されるコポリマーの最適分子量範囲は、コポリマーの所望の物理特性、たとえば引張り強さ、伸び率および引裂強さならびに速度制御層を作り出すのに使用される方法により決定される。速度

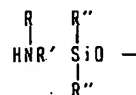
(17)

(16)

制御層としてコポリマーを自立性フィルムへ成形する場合、コポリマーの重量平均分子量は、好ましくは50,000〜約500,000である。

本発明のコポリマーを多孔性支持体へ塗布することにより速度制御層を作る場合、コポリマーの重量平均分子量は、塗膜組成物を調製するために使用される溶媒中でコポリマーの可溶化を促進には、一般に25,000〜約300,000の範囲内である。

ジメチルシロキサン/ウレタン/オキシエチレンのコポリマーの製造方法は、ワードとリップルの米国特許第4,686,137号明細書を含む、特許および他の文献に記載されている。好ましい方法によれば、1分子当たり約15〜約100の繰返し単位を含む液状ポリジメチルシロキサンであり、2つの末端位に単官能性イソシアネート反応性基たとえば



を、適当な触媒の存在下に、混合物を加熱するこ

(18)

とにより有機ジイソシアネートおよびポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキッドと反応させる。次いでハードセグメントの一部を形成する脂肪族グリコールを反応混合物へ加え、ほとんどすべてのイソシアネートが反応するまで、一般には2〜16時間加熱を続ける。反応は、不活性雰囲気たとえば窒素下に、反応物および得られるコポリマーのすべてを溶かすであろう有機液体たとえばトルエン、テトラヒドロフランおよびN,N-ジメチルホルムアミドの少なくとも一つを反応媒体として使用して行なわれる。

前記式中、RおよびR'により表わされる置換基は、一価の炭化水素基であり、R'はアルキレン基を表わす。

本発明のコポリマーのフィルムまたは被膜は、水性組成物の揮発性成分がフィルムまたは被膜の少なくとも一部からなる容器から、該容器に隣接する雰囲気へ放出する速度を制御する。コポリマーの放出速度および揮発成分を放出するのに望ましい速度に応じて、本発明フィルムおよび被膜は、

(19)

決定される。

本発明の水性組成物の成分に対し不透過性である容器は、天然産生材料たとえば木、セラミック材たとえばポリセライン、非多孔性合成有機ポリマーたとえばポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂および有機またはシリコンエラストマーである。これらの容器は、自立性フィルムまたは多孔性支持体上の被膜の状態で本発明コポリマーの一つにより完全に被覆された少なくとも一つの孔または開口部を有する。容器に閉じ込められた水性組成物の揮発性成分は、このフィルムまたは被膜を通して容器外周の雰囲気へ移行する。

本発明のポリマーの被膜またはフィルムにより被覆され、放出制御層を形成した別の不透過性容器における開口部または窓は、所望の放出速度と容器のデザインにより左右されるが、直径1cmから10cmまでの範囲内にあり、そして被膜またはフィルムは、厚さ0.001〜1mmである。

別の態様では、本発明コポリマーの一つは容器

(21)

容器の表面積の1%未満から隣接する雰囲気へ露出する全表面積までを構成する。ある場合、全容器は本発明コポリマーの一つから二次加工することができる。

本発明のブロックコポリマーは熱可塑性であり、熱可塑性有機ポリマーを加工するための公知技術のいずれかを使って被膜およびフィルムを形成するために加工処理することができる。これらの技術は、限定されるものでないが、バルクコポリマーのプレス成形、カレンダー成形および押出しならびにコポリマーを溶解し、次いで適当な支持体に塗布し0.001mm程の薄さに被膜を形成する方法を含む。

本発明の容器の一態様は、硬質または半硬質であり、そして様々な形状に二次加工することができる。他方、容器は適度にシールされて水性組成物の漏れを防ぐフレキシブルパウチの形状であってもよい。容器の形、柔軟性およびサイズは、本発明の方法によればその性能に重大ではなく、一般に美的観点および容器の最終用途にしたがって

(20)

の全外側表面を構成する。コポリマーは、自立性フィルムまたは自立性多孔性支持体たとえば多孔性有機ポリマー上の被膜の状態でもよい。このような容器の形成方法は、当該技術分野で公知であり、本発明の一部を形成しない。

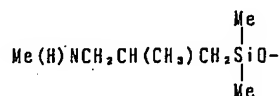
本明細書でこれまで検討したように、水と相溶性で本発明のコポリマーを過剰に膨潤または溶解しないであろう揮発性物質のほとんどのものが本発明容器を用いて前記雰囲気へ放出されうる。このような物質としては、限定されるものでないが、芳香剤、香水、空気清浄剤および脱臭剤、生物学的活性剤たとえば消毒剤、殺菌剤、殺虫剤、誘引剤および虫ならびに動物の両方に対する忌避剤、たとえば蚊およびミバエのような有害虫の性フェロモン、植物栄養剤、肥料、除草剤および植物生長調節剤が挙げられる。次の実施例で本発明の容器、コポリマーおよび揮発性材料の好ましい実施態様を記載する。この実施例は、発明の範囲を制限するものと解釈されるべきではない。特記しない限り、実施例中の部および%はすべて重量によ

(22)

るものであり、粘度の値は、25℃で測定された。

例 1

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI) の次の第 I 表に示す量とトルエン 100~500 cc を、攪拌ブレード、逆流冷却器、滴下ロートを備え窒素雰囲気下で充填されたガラス製反応器に入れることにより、本発明のジメチルシロキサン/ウレタン/オキシエチレンのブロックコポリマー 2 種と対照コポリマー 3 種を調製した。1 分子当たり平均してジメチルシロキサン約 30 単位と次式：



で表わされる末端単位を含むポリジメチルシロキサン (PDMS) のトルエン溶液を 30 分間かけてポリマー 1, 2, A, B および C の反応混合物へ加え、この時点で分子量 1540 を有するポリエチレンオキシド (PEO) のトルエン溶液をポリマー 1, 2, B および C の反応混合物へ加えた。ジブチルスズ

(23)

第 I 表
ポリマー組成

ポリマー	HMDI (g.)	BD (g.)	PDMS (g./%)	PEO (g./%)
1	106.0	23.85	156.20/40	105.5 /27
2	106.0	23.85	218.20/53	63.80/15
A	318.0	71.60	921.00/70	0.00/ 0
B	133.3	30.15	25.96/ 6	236.98/56
C	100.00	22.9	0.00/ 0	234.20/66

第 II 表
物理特性

ポリマー	引張り強さ psi (Mpa)	伸び率 (%)	分子量 (Mw)
1	2,535 (17.5)	940	178,000
2	1,420 (9.7)	600	230,000
A	2,125 (14.7)	335	136,000
B	800 (5.5)	170	54,300
C	700 (4.9)	265	50,700

例 2

本例では、本発明のコポリマーのフィルムで被

(25)

ジラウレートの 10 重量%トルエン溶液 0.3 cc を重合触媒としてすべての反応混合物へ加え、得られた混合物を 1 時間 100℃の温度で加熱した。次の第 I 表に示す量の 1, 4-ブタンジオール (BD) を次いで加え、反応混合物を 95℃の温度で約 16 時間加熱した。

反応混合物を浅い皿へ流し込み、これを冷却することにより各ポリマーを単離した。得られた膨潤ポリマーを小片にカットし、溶媒を蒸発により除去した。ポリマーの引張り強さ、伸び率および重量平均分子量を第 II 表に示した。剝離層としてテフロン (R) のシートを用い 5 分間 20,000 psi で 165℃にてポリマーを圧縮成形することによりフィルムを形成した。

第 I 表にポリジメチルシロキサンとポリエチレンオキシドの重量%とともに 4 つの反応物の量を記載する。A, B および C として同定化したポリマーは本発明の範囲外でありそして比較の目的で調製された。

(24)

覆された容器に閉じ込めた水溶液からベンジルアルコールを高い割合で容器外周の雰囲気へ放出させるコポリマーの能力を示す。

フィッシャー/ペイン (Fischer/Payne) 透過性カップを用いてベンジルアルコールがこの化合物の 3 重量%水溶液から放出される速度を測定した。この溶液約 10 cc を前記カップに入れ、その後評価すべきコポリマーのフィルムからカットしたディスクをカップのフランジに置き、この位置で十分な圧力下にクランプを用いてしっかり締めカップを逆にしたときでも緊密なシールを確実にする。

フィルムの透過度を、アメリカン ソサイエティ フォア テスティング アンド マテリアルズ (American Society for Testing and Materials) により発表された試験方法 E-96-80 に記載されたものと同じ方法で測定した。ベンジルアルコール溶液を含むカップを逆にし溶液が完全にコポリマーフィルムをカバーするようにしカップを 20℃の温度で相対湿度 50%にて 1 週間保持した。カップを 24 時間毎に秤量してポリマーフィ

(26)

ルムを通して揮発した。物質の量を測定した。これらの値を用いて $(g \times mm) / (cd \times 24 \text{ 時間})$ として表わされる組成物の揮発速度 (VR) を計算する。ここで $(g \times mm) / cd$ は、表面積 1 cd で厚さ 1 mm のフィルムに対し与えられる 24 時間の間に測定された重量損失を表わす。

使用したポリマーは、例 1 の第 I 表に記載したポリマー 1、2、A、B および C であった。実際のフィルムの厚さはポリマー 1 および 2 が 0.457 mm、ポリマー A が 0.5 mm、ポリマー B が 0.25 mm およびポリマー C が 0.3 mm であった。

試験した 4 つのサンプルについての揮発速度を第 III 表に示す。第 2 日目以前の試験期間中に破れたポリマー B および C は第 III 表には含まれない。

(27)

例 3

本例では、例 1 のポリマー 1 および 2 すなわち本発明の 2 つのコポリマーから形成されるフィルムの水溶液から有効速度で揮発性フェロモンを放出する能力と、対照コポリマーすなわち例 1 のポリマー A がこの用途で適正に機能することができないことを示す。

前記例 2 に記載した評価方法および条件を用い、メディテラニン (Mediterranean) ミバエの市販フェロモン "トリメドルーレ (Trimedlure)" の水 / エタノール (95 / 5 重量比) 混液 0.002% 溶液を用いる。得られた放出速度を第 IV 表に示す。ポリマー 1、2 および A から作ったフィルムの厚さは 0.425 mm、0.475 mm および 0.45 mm であった。

(29)

第 III 表

揮発速度 $(g \times mm) / (cd \times 24 \text{ 時間})$

水性ベンジルアルコールに対する

日	ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー A
1	0.02396	0.01294	0.0117
2	0.02486	0.01384	0.00913
3	0.02562	0.01414	0.00689
6	0.02589	0.01456	0.00497
8	—	0.01444	0.00428
10	—	0.01390	0.00383
12	—	0.01350	0.00360
13	—	0.01325	0.00346

これらのデータにより、本発明コポリマーから形成されたフィルムは、ポリマー A より速い速度で水溶液からベンジルアルコールを放出するだけでなく、試験期間を通してこの放出速度を維持する。一方ポリマー A の放出速度は次第に減少する。

(28)

第 IV 表

トリメドルーレ溶液の揮発速度

 $(g \times mm) / (cd \times 24 \text{ 時間})$

日	ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー A
1	0.0208	0.00534	0.02156
2	0.0247	0.00828	0.02645
3	0.0253	0.00810	0.01965
4	0.0253	0.00784	0.01507
7	0.0258	0.00846	0.00945

第 IV 表のデータにより、与えられた揮発性物質が水性組成物中から放出する速度は、コポリマーの組成を変えることにより制御しうることがわかる。また、対照コポリマー A を介した放出速度が評価期間の間に減少するのに対し、一方、本発明の 2 つのコポリマー (1 および 2) は同じ期間の間に増加することにも注意すべきである。

例 4

本例は、本発明の 2 つのポリマー (例 1 のポリマー 1 および 2)、オキシエチレン単位を含まな

(30)

い対照コポリマー（例1のコポリマーA）および市販のポリジメチルシロキサンエラストマー組成物（ポリマーDとする）について、揮発性物質として空気清浄剤を含む水性混合物の放出制御能力を比較する。

市販のウィックタイプ空気清浄剤ディスペンサーから得られる水性芳香剤組成物を各々約10g重量部をフィッシャー・ペインカップに入れ、次いでこれを前述の例1に記載のコポリマー1・2およびAから形成されるフィルムおよびダウコーニング社(Dow Corning Corporation, Midland, Michigan) 製WC-50として市販されているベルオキシド硬化ポリジメチルシロキサンエラストマー組成物（ポリマーD）から作られるフィルムで被覆する。例2に記載した条件下でフィルムを成形した。

フィルムでシールした後、カップを逆さにした。カップを土曜と日曜を除いて9日間にわたり毎日秤量し、これらの重量損失値を用いて水性芳香剤混合物の透過度 ($\text{mg} \times \text{mm}$) / ($\text{cm}^2 \times 24 \text{時間}$) を

(31)

有さないコポリマー（ポリマーA）または純粋な芳香剤の前記雰囲気への放出に適するとして先行技術に記載された型のポリジメチルシロキサンエラストマー（ポリマーD）のいずれの透過度と比較しても本発明コポリマーの水性芳香剤混合物透過度がより高いことがわかる。

本例は、水性混合物の低揮発性成分を、被膜の露出面に集めることなく、有効速度で水性混合物から芳香剤を放出しうる、本発明のコポリマーの1つから形成された被膜の能力について示す。市販のウィックタイプ空気清浄剤ディスペンサーを用いて、芳香剤をポリエチレン発泡体のディスクを通して放出した。2つのディスペンサー上のディスクの露出表面を、トルエン、メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランの等重量部で形成される溶媒中に、前述の例1に記載されたポリマー2が溶解した10%溶液で被覆した。被膜は、塗料噴霧器を用いて施し、そして1日乾燥させた。発泡体表面上のポリマー濃度は、7.5 mg/cm²であった。放出制御層として未被覆発泡体ディス

(33)

計算した。ポリマー1および2から作られるフィルムは厚さ0.4 mmであり、ポリマーAから作られるフィルムは厚さ0.2 mmであり、ポリジメチルシロキサンエラストマー組成物（ポリマーD）から作られるフィルムは厚さ0.5 mmであった。

透過度測定の結果を第V表に示す。

第 V 表
水性芳香剤組成物の透過性

日	透過度 ($\text{mg} \times \text{mm}$) / ($\text{cm}^2 \times 24 \text{時間}$)			
	ポリマー1	ポリマー2	ポリマーA	ポリマーD
1	34.64	19.55	10.80	17.50
2	38.04	21.68	9.30	17.31
3	36.13	20.83	7.90	12.63
4	34.21	20.40	7.30	21.00
7	32.23	17.85	5.47	9.33
8	28.90	14.66	4.20	8.50
9	26.78	14.45	3.80	6.67

これらのデータにより、オキシエチレン単位を

(32)

クを有する空気清浄剤ディスペンサーを対照として使用した。

2つの被覆した発泡体ディスクと未被覆対照ディスクを通して放出した芳香剤の量は、土曜日および日曜を除いて30日間にわたり毎日ディスペンサーの各々を秤量することにより測定された。この期間の3つのディスペンサーによる重量損失を第VI表に記録し、さらにパーセント (W/w) $\times 100$ として表わされる対照ディスペンサーの重量損失と比較して被覆した発泡体ディスクを有するディスペンサーの重量損失を示す。その際、Wは特定の1日の期間被覆発泡体を通した重量損失を表わし、wは同じ期間未被覆対照発泡体を通した重量損失を表わす。

また視覚および手触りの両方で毎日各発泡体層の露出表面を検査し、いずれかの液体が存在するかどうかを調べる。2つの被覆発泡体は、試験期間の間指触乾燥状態のままであり、一方未被覆対照物は1日目まで湿っており試験期間にわたって湿ったままである。

(34)

第 VI 表

被覆および未被覆発泡体ディスクを介して

放出された芳香剤の重量

重 量 損 失 (g)			
日	被覆発泡体 (No. 1 / No. 2)	未被覆対照発泡体	W / w × 100 (No. 1 / No. 2)
1	6.53 / 6.33	6.33	94 / 91
2	12.05 / 11.65	12.03	97 / 94
5	26.20 / 25.03	26.54	99 / 94
6	30.23 / 28.83	30.56	99 / 94
7	33.75 / 32.24	34.14	99 / 94
8	36.76 / 35.25	37.20	99 / 95
9	39.84 / 38.29	40.35	99 / 95
12	47.66 / 46.15	48.28	99 / 96
13	50.08 / 48.56	50.75	99 / 96
14	52.24 / 50.71	52.97	99 / 96
15	54.30 / 52.75	55.11	99 / 96
16	56.32 / 54.73	57.20	98 / 96
19	61.84 / 59.97	62.75	99 / 96
20	63.51 / 61.49	64.43	99 / 95
21	65.15 / 62.97	66.06	99 / 95

(35)

No. 1 8 青色顔料 1 2 部を例 1 で記載したポリマー 2 の 1 3 % 溶液 200 部と、これら混合物を約 1 6 時間ボールミル中で処理することによりブレンドした。溶媒は、テトラヒドロフラン 1 部、トルエン 1 部およびメチルエチルケトン 2 部の混合物である。得られた溶液をポリエチレン発泡体にスプレーし、被膜重量が約 0.0024 g / cm² になるように、この着色溶液を用いてポリエチレン発泡体の 3 mm 厚ディスクに被覆した。

被覆されたディスクを、未被覆の市販ウィックタイプ清浄剤ディスペンサーのディスクに代える。被覆ディスクを通過する芳香剤の透過速度を、前記例 5 で記載したように 2 日間にわたって未被覆対照ディスクを通過する同じ芳香剤の速度と比較した。第 1 日目の最後に、被覆ディスクを通る透過率は、対照物で示される速度の 98.6 % であった。第 2 日後で、この値は 99.3 % まで増加した。評価期間の後で、被覆発泡体の両方とも指触乾燥状態であり、一方未被覆対照体は湿っていた。

(37)

第 VI 表つづき

被覆および未被覆発泡体ディスクを介して

放出された芳香剤の重量

重 量 損 失 (g)			
日	被覆発泡体 (No. 1 / No. 2)	未被覆対照発泡体	W / w × 100 (No. 1 / No. 2)
23	68.02 / 65.68	68.95	99 / 95
26	72.08 / 69.61	73.01	99 / 95
28	74.53 / 72.00	75.42	99 / 95
29	75.73 / 73.16	76.57	99 / 96
30	76.95 / 74.28	77.69	99 / 96

これらのデータにより、本発明のコポリマーから作られた被膜は、揮発性芳香剤が被膜の不存在下に放出する速度を実質的に減少することなく乾燥放出表面を維持する能力があることを示す。

例 6

本例は、本発明のコポリマーがこれらコポリマーから作られるフィルムおよび被膜の水性混合物中の揮発性成分透過性に悪影響を与えることなく着色されうる能力を示す。

(36)

第1頁の続き

⑦発明者

フランク パトリック
ラーキン

アメリカ合衆国, ジョージア, ロスウエル, スプリング
ロック テラス 5082

⑦発明者

三 上 隆 三

千葉県市原市有秋台西1-6 トウレシリコン社宅834号